

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-265974

(43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.Cl.

C23F 1/26

C25B 11/04

C25D 3/50

C25D 17/10

C25D 17/12

(21)Application number : 09-071528

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 25.03.1997

(72)Inventor : KIMURA TAKAYUKI

(54) LIQUID ETCHANT FOR PRETREATING TITANIUM OR TITANIUM ALLOY TO BE PLATED AND PRETREATMENT OF TITANIUM OR TITANIUM ALLOY TO BE PLATED

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily and uniformly etch the surface of Ti or Ti alloy at a low temp. in a short time and to obtain a uniform plating excellent in adhesion by using a liq. etchant contg. sulfuric acid and HI and/or I₂ as an iodine source to pretreat a material to be plated.

SOLUTION: The free iodine concn. in iodine is preferably controlled to 0.05-20 g/l and the sulfuric acid concn. to 10-75 wt.%. An oxide layer on the surface of Ti or Ti alloy is removed before etching. The treatment with a liq. etchant is conducted preferably at 40-95°C. Further, Ti or Ti alloy is uniformly etched by the etchant, and then the surface is activated to further improve the adhesion. For the purpose, the Ti or Ti alloy is appropriately dipped in a 0.05-0.5 wt.% aq. soln. of NH₄HF₂.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-265974

(43)公開日 平成10年(1998)10月6日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
C 2 3 F 1/26		C 2 3 F 1/26
C 2 5 B 11/04		C 2 5 B 11/04 Z
C 2 5 D 3/50		C 2 5 D 3/50
17/10	1 0 1	17/10 1 0 1 A
17/12		17/12 B

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-71528

(22)出願日 平成9年(1997)3月25日

(71)出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72)発明者 木村 孝行

神奈川県平塚市長瀬2番14号 田中貴金属
工業株式会社平塚第二工場内

(54)【発明の名称】 チタン又はチタン合金へのめっき前処理用エッチング液及びチタン又はチタン合金へのめっき前
処理方法

(57)【要約】

【課題】 短時間で簡単にチタン又はチタン合金からなる基材表面を前処理して、白金めっきを施した際、均一、緻密で密着性の優れためっき被膜を得ることができるようにした前処理液及び前処理方法の提供。

【解決手段】 基材表面の酸化物層を除去した後、硫酸とヨウ素源としてのH I及び/又はI₂を含むめっき前処理用エッチング液により、基材の表面を細かく均一にエッチングする。前記ヨウ素源としてさらにK I又はN a Iを含むことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸とヨウ素源としてのHI及び/又はI₂を含むチタン又はチタン合金へのめっき前処理用エッチング液。

【請求項2】 前記ヨウ素源として、さらにKI又はNaIを含むことを特徴とする請求項1記載のチタン又はチタン合金へのめっき前処理用エッチング液。

【請求項3】 前記ヨウ素の遊離ヨウ素濃度が0.05g/l～20g/lであることを特徴とする請求項1又は2記載のチタン又はチタン合金へのめっき前処理用エッチング液。

【請求項4】 硫酸濃度が10重量%～75重量%であることを特徴とする、請求項1乃至3記載のチタン又はチタン合金へのめっき前処理用エッチング液。

【請求項5】 チタン又はチタン合金の表面の酸化物層を除去した後、請求項1乃至4のいずれかに記載のめっき前処理用エッチング液を用いて、チタン又はチタン合金の表面をエッチングして粗面化することを特徴とするチタン又はチタン合金へのめっき前処理方法。

【請求項6】 めっき前処理用エッチング液でのエッチング粗面化処理を40℃～95℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項5記載のチタン又はチタン合金へのめっき前処理方法。

【請求項7】 めっき前処理用エッチング液での処理温度を75℃～85℃とすることを特徴とする請求項6記載のチタン又はチタン合金へのめっき前処理方法。

【請求項8】 チタン又はチタン合金の表面を均一にエッチングした後、さらに活性化処理を施すことを特徴とする請求項5乃至7記載のチタン又はチタン合金へのめっき前処理方法。

【請求項9】 前記活性化処理が、0.05重量%～0.5重量%のNH₄HF₂水溶液への浸漬であることを特徴とする請求項8記載のチタン又はチタン合金へのめっき前処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、めっき用電極、アルカリイオン水用電極などに用いられる白金／チタン電極やイリジウム／チタン電極などを製作するとき行われる、チタン又はチタン合金へのめっきの前処理に使用するエッチング液及び該エッチング液を用いたチタン又はチタン合金へのめっき前処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、チタンやチタン合金素地にめっきを施す場合には、素地とめっき被覆との密着性を高めるため、Al₂O₃粉末等のエメリー粒子を用いたサンドブラスト法により処理し、素地を梨地状に粗面化する方法や、50～60%硫酸を用いて110～130℃で1～3分化学エッチングする処理、又はシュウ酸と硝酸の混合液を用い90～110℃で90～120分化学エッチングする処理に

よって素地を粗面化する方法が取られていた。

【0003】ところで、エメリー粒子を用いたサンドブラスト法では、得られる素地の凹凸が用いるエメリー粒子の径によって決まるが、一般的には5μmもしくはそれ以上の凹凸となり素地が荒れすぎてしまうため、特にめっき厚が薄い場合、均一に電着しないという問題がある。めっきの特徴として素地のシャープな突起から析出する特徴があり、表面の凹凸が大きすぎると窪みの底までめっきがまわりきれず、めっきの付かない部分が出てくるもので、これは特に薄めっきの場合顕著である。またサンドブラスト法ではエメリー粒子が素地にくい込んで素地上に残り、その部分はめっきが着かないという問題もある。硫酸やシュウ酸・硝酸混合液による化学エッチング方法は、高温の酸で長時間処理しなければならない為処理が大変であり、また液の劣化が早く頻繁に液の交換をしなければならないという問題がある。

【0004】さらにチタン又はチタン合金のめっき用前処理としてフッ化物単体による処理が用いられることもあるが、この方法では素地を溶解するだけであまり粗面とならず、密着性はあまり向上しない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、低い温度で短時間に簡単にチタン又はチタン合金の表面を均一にエッチングでき、めっきをした際、均一に密着性の優れためっき被覆が得られるような、めっき前処理用エッチング液及びめっき前処理方法を提供することを課題とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明のチタン又はチタン合金へのめっき前処理用エッチング液は、硫酸とヨウ素源としてのHI及び/又はI₂を含むことを特徴とする。

【0007】本発明のチタン又はチタン合金へのめっき前処理用エッチング液は、前記ヨウ素源としてさらにKI又はNaIを含むことができる。このエッチング液の主成分であるヨウ素のヨウ素源としては、HI及び/又はI₂よりなるものであるが、I₂単独では溶解度が低いため効果に限りがあり、さらに強い効果を望む場合には、KI又はNaIをさらに添加し、KI₃又はNaI₃とするのが好ましい。

【0008】また、上記課題を解決するための本発明のチタン又はチタン合金へのめっき前処理方法は、チタン又はチタン合金素地表面の酸化物層を除去した後、前記のめっき前処理用エッチング液を用いて、チタン又はチタン合金の表面を均一にエッチングして粗面化することを特徴とするものである。

【0009】本発明のチタン又はチタン合金へのめっき前処理用エッチング液にて処理すると、チタン又はチタン合金の表面は、均一な粗面となる。そしてこの表面へめっきを行うと、めっきはまず凸部及び凹部表面の細か

な突起部へ析出し、めっきの成長とともにめっき同士がつながり、均一なめっき外観が得られる。本発明のチタン又はチタン合金へのめっき前処理用エッチング液により得られる素地表面の凹凸は、おおむね $0.5\mu\text{m}$ 乃至 $5\mu\text{m}$ の凹凸であり、めっきの析出する素地として非常に好ましいものである。特に $1\mu\text{m}$ 以上の厚いめっき皮膜を形成する場合に有効な粗面度となる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、ヨウ素の遊離ヨウ素濃度は 0.05g/l 以上 20g/l 以下であることが好ましい。なお、ここでいう遊離ヨウ素とはヨウ素滴定においてチオ硫酸ナトリウムと反応するヨウ素のことである。ヨウ素の濃度としては、遊離のヨウ素量がエッチング量を左右し、遊離ヨウ素濃度を 0.05g/l 以上 20g/l 以下に限定したのは、 20g/l を超えるとエッチング速度が速くなって細かな凹凸の制御が難しくなって好ましくなく、また 0.05g/l 未満では、エッチングが進まず、作業に時間がかかって好ましくないからである。

【0011】また硫酸濃度は10重量%以上75重量%以下であることが好ましく、より好ましくは30~50重量%である。硫酸濃度が75重量%を超えるとエッチング速度が速くなりすぎて細かな凹凸の制御が難しくなって好ましくなく、また10重量%未満では、エッチングが進まず、作業に時間がかかって好ましくないからである。

【0012】本発明のチタン又はチタン合金へのめっき前処理方法において、エッチング前に酸化物層除去を行ってもよい。この場合、チタン及びチタン合金表面に生成している酸化物層を実質的に除去できれば良く、公知の方法、例えば硝酸、2乃至10重量%程度のフッ化物溶液又は2乃至10容量%程度の硝酸と3乃至10重量%程度

【0013】エッチング液による処理温度は 40°C 以上 95°C 以下が好ましく、 40°C 未満ではエッチング速度が遅すぎて処理に時間がかかりすぎ、また 95°C を超えると、エッチング速度が遅すぎエッチング液の劣化が早くなるため好ましくない。特に $1\mu\text{m}$ 以上といった厚いめっきを行う場合など、エッチングの凹凸を深めにする意味からは 75°C 以上が好ましく、めっき作業性を良くする意味からは 85°C 以下が特に望ましい。

【0014】さらにチタン及びチタン合金を前記エッチング液にて均一にエッチングした後、表面に活性化処理を施すことにより、密着性がさらに向上するものである。このときの活性化処理方法としては従来より公知のものなら何でもよいが、例えば $0.05\text{重量}\%$ 以上 $0.5\text{重量}\%$ 以下の NH_4HF_2 水溶液への浸漬処理などが好適である。 NH_4HF_2 水溶液の場合、 $0.5\text{重量}\%$ を超えると素地の溶解速度が大きくなり、前工程で作製した素地表面の細かな凹凸が消滅してしまい好ましくなく、 $0.05\text{重量}\%$ 未満になると浴寿命が短くなりこれも好ましくない。

【0015】

【実施例】本発明のチタン又はチタン合金へのめっき前処理用エッチング液と該エッチング液を用いためっき前処理方法の実施例と従来例について、白金めっきを行う場合を例にとって説明する。

【0016】

【実施例1】チタン板（厚さ 1mm 、縦 100mm 、横 150mm ）を 60°C で1分間アルカリ脱脂し、水洗した後、 NH_4HF_2 （ 50g/l ）、室温で5分間化学研磨して表面の酸化物層を除去し、次いで水洗後、本発明のめっき前処理用エッチング液の一例である $40\%\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KI}$ （ 1.5g/l ）〔遊離ヨウ素濃度 4.9g/l となる〕にて 75°C で15分間エッチングし、水洗した。

【0017】

【実施例2】エッチングを 85°C 5分間で行った他は、実施例1と同様にしてめっき前処理を行った。

【0018】

【実施例3】エッチング液として、 $40\%\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KI}$ （ 2.5g/l ）を用いた他は、実施例1と同様にしてめっき前処理を行った。

【0019】

【実施例4】エッチング液として、 $15\%\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KI}$ （ 20g/l ）を用いた他は、実施例1と同様にしてめっき前処理を行った。

【0020】

【実施例5】エッチング液として、 $60\%\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaI}$ （ 1.5g/l ）を用い、エッチングを 40°C 30分間で行った他は、実施例1と同様にしてめっき前処理を行った。

【0021】

【実施例6】エッチング液として、 $20\%\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaI}$ （ 1.5g/l ）+ I_2 （ 0.5g/l ）を用い、エッチングを 85°C 10分間で行った他は、実施例1と同様にしてめっき前処理を行った。

【0022】

【従来例1】エッチング液として、 $75\%\text{H}_2\text{SO}_4$ を用い、エッチングを 95°C 15分間で行った他は、実施例1と同様にしてめっき前処理を行った。

【0023】

【従来例2】エッチング液として、 $(\text{COOH})_2$ （ 200g/l ）+ $5\%\text{H}_2\text{SO}_4$ を用い、エッチングを 95°C 90分間で行った他は、実施例1と同様にしてめっき前処理を行った。

【0024】（評価）上記のように前処理を行った実施例1乃至6及び従来例1及び2のチタン板の外観を走査型電子顕微鏡により観察し、凹凸の大きさを測定した。さらに、前処理したチタン板に白金めっきを $5\mu\text{m}$ 施し、その被覆を検査した。それらの結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

5

6

	密着度	緻密性	白金膜厚
実施例1	良好	良好	5 μ m
実施例2	良好	良好	5 μ m
実施例3	良好	良好	5 μ m
実施例4	良好	良好	2 μ m
実施例5	良好	良好	3 μ m
実施例6	良好	良好	3 μ m
従来例1	不足	良好	5 μ m
従来例2	良好	不足	3 μ m

【0026】上記の表1より明らかなように、実施例1乃至6で処理したチタン板は全面均一に細かくエッチングされており、また白金めっき後のめっき被覆は、外観、均一電着性、緻密性、密着性全ての点で良好であった。これに対し、従来例1ではめっき被覆の密着強度が不足しており、従来例2ではめっき被覆の緻密度が充分ではなく、いずれも電極としての使用上必ずしも満足することができないものであった。

【0027】

*【発明の効果】以上の通り本発明のチタン又はチタン合金へのめっき前処理用エッチング液と該エッチング液を用いためっき前処理方法によれば、チタン又はチタン合金のめっき素地表面を均一にエッチングできるので、めっきを施した際、均一、緻密で密着性の優れためっき被覆を得ることができる。特に、めっき素地の粗面度を調整することにより1 μ m以上の厚いめっき被膜の形成に効果を発揮する。しかも、めっき前処理が低温で且つ短時間に簡単にできるので、作業性が向上する。

*